



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 20 682 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 01 D 53/86**  
B 01 D 53/94  
F 01 N 3/20  
B 01 D 51/00

⑪1 Aktenzeichen: 198 20 682.8  
⑪2 Anmeldetag: 8. 5. 98  
⑪3 Offenlegungstag: 19. 11. 98

DE 198 20 682 A 1

⑤5 Innere Priorität:  
197 20 653. 0 16. 05. 97  
⑦1 Anmelder:  
Siemens AG, 80333 München, DE

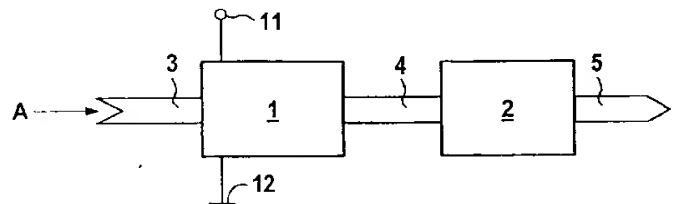
⑦2 Erfinder:  
Hammer, Thomas, Dipl.-Phys. Dr., 91334  
Hemhofen, DE; Witzel, Frank, Dipl.-Chem. Dr.,  
96215 Lichtenfels, DE; Bröer, Stefan, Dipl.-Phys. Dr.,  
90443 Nürnberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas sowie damit betriebener Motor

⑤7 Verfahren und Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas sowie damit betriebener Motor:

Insbesondere zur Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren oder anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschinen wird vorgeschlagen, das Abgas (A) zunächst in einer nichtthermischen Normaldruck-Gasentladung vorzubehandeln und anschließend eine selektive katalytische Reduktion (SCR) der oxidischen Schadstoffe unter Zusatz eines geeigneten Reduktionsmittels (R) oder eine selektive katalytische Zerlegung (SCD) erfolgen zu lassen. Die Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen ist durch eine Reihenschaltung wenigstens eines Moduls (1) mit einer Gasentladungsstrecke und wenigstens eines Moduls (2) mit einer Katalysatorstrecke gekennzeichnet und eignet sich insbesondere zur Verwendung bei einem Dieselmotor.



DE 198 20 682 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie insbesondere eines Dieselmotors. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf einen mit dem angegebenen Verfahren und der zugehörigen Vorrichtung betriebenen Motor.

Abgase aus Verbrennungsprozessen stellen einen der Hauptemittenten von Luftschadstoffen dar. Hierzu gehören insbesondere Stickoxide, Schwefeldioxyde, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid, Ruß od. dgl. Speziell für den mit der Luftzahl  $\lambda=1$  laufenden Ottomotor ist der Drei-Wege-Katalysator, der wirkungsvoll Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid beseitigt, Stand der Technik. Für den Dieselmotor und den Otto-Magermotor ( $\lambda>1$ ) ist dieser Katalysator nur beschränkt geeignet, da lediglich die Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid weitgehend abgebaut werden, jedoch wegen des hohen Sauerstoffgehaltes im Abgas die Stickoxide nicht vermindert werden können. Bislang gibt es für diese Typen von Motoren noch keinen Katalysatortyp mit hinreichend hoher Schadstoff-Abbaurate und Lebensdauer.

Es gibt verschiedene Ansätze, die Schadstoffe in den Abgasen von Diesel- oder Otto-Magermotoren zu beseitigen, wobei die sog. selektive katalytische Reduktion (SCR = selective catalytic reduction) von Stickoxiden zunehmend ins Gespräch kommt.

Für direkteinspritzende (DI) Ottomotoren, die unter Teillast mager, d. h. mit Luftüberschuß ( $\lambda>1$ ), unter Vollast jedoch mit  $\lambda=1$  betrieben werden, sind Kohlenwasserstoffe (HC = hydrocarbons) als Reduktionsmittel in Diskussion, die jedoch nach dem Stand der Technik im Überschuß zugegeben werden müssen, um eine wirkungsvolle Reduktion zu erreichen (sh. z. B. A. Fritz, V. Pitchon: "The current state of research on automotive lean  $\text{NO}_x$  catalysis", Applied Catalysis B: Environmental, Bd. 13, S. 1-25 (1997)). Grund dafür ist, daß die Kohlenwasserstoffe auch durch den im Abgas enthaltenen Sauerstoff katalytisch oxidiert werden. Dieser Prozeß wird mit steigender Temperatur wahrscheinlicher und setzt dadurch eine obere Temperaturgrenze von z. B.  $550^\circ\text{C}$  für den Einsatz der HC-SCR-Katalysatoren. Die untere Grenze ist durch das Einsetzen der  $\text{NO}$ -Reduktion gegeben und liegt je nach Katalysatormaterial bei  $300^\circ\text{C}$  und darüber. Ein weiteres Konzept für DI-Ottomotoren ist mit dem Begriff "NO<sub>x</sub>-Speicher-Katalysator" (sh. z. B. Automotive Engineering, Bd. 105, Heft 2, S. 133-135 (1997)) verbunden. Dort erfolgt im mageren Betrieb eine Speicherung der Stickoxide, die in zyklisch auftretenden kurzen Phasen mit extrem fettem Betrieb und damit hoher Kohlenwasserstoffemission katalytisch reduziert werden. Auch nach diesem Stand der Technik werden die Kohlenwasserstoffe nicht effizient genutzt.

In Dieselfahrzeugen ist ein fetter Betrieb vom Prinzip her nicht möglich. Deshalb wird hier als Reduktionsmittel Ammoniak verwendet, welches dem SCR-Prozeß durch eine Harnstoff-Hydrolyse zur Verfügung gestellt wird (Ammoniak-SCR und Harnstoff-SCR). Dadurch vermeidet man insbesondere für den mobilen Einsatz, daß Ammoniak direkt mitgeführt werden muß. In der Praxis werden im mobilen Einsatz Reduktionsraten der Stickoxide von mehr als 70% erreicht. Besonderheit dieses Verfahrens ist, daß Harnstoff in einem Zusatztank im Fahrzeug mitgeführt werden muß. Dieses Verfahren arbeitet im Temperaturintervall von ca.  $200^\circ\text{C}$  bis maximal  $550^\circ\text{C}$ .

Generell läßt sich also feststellen, daß sich für SCR-Ver-

fahren Probleme in der Aufwärmphase der Motoren sowie im niedrigen Lastbereich, beispielsweise im Stadtverkehr, aber auch unter Vollastbedingungen mit Abgastemperaturen von teilweise über  $600^\circ\text{C}$  ergeben.

Auch durch plasmachemische Verfahren und zugehörige Vorrichtungen, wie sie in der DE-A-42 31 581, der DE-A-44 16 676, der WO-A-97/03746 und in der US 5 476 539 A beschrieben werden, ist es möglich, die Stickoxide aus motorischen Abgasen zu vermindern. Dabei werden durch sog. nichtthermische Normaldruck-Gasentladungen in einem Plasma chemische Reaktionen initiiert, die zum Abbau der Stickoxide führen können.

Unter "nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungen" werden allgemein solche Gasentladungen verstanden, die bei Normaldruck brennen und bei denen hochenergetische Elektronen Plasmaprozesse initiieren, ohne daß dabei das Gas wesentlich erhitzt wird. Dazu gehören dielektrisch behinderte ("stille") Entladungen, Corona-Entladungen und gepulste betriebene Glimmentladungen (sh. z. B. B. Eliasson, U. Kogelschatz: "Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing", IEEE Trans. Plasma Sci. Bd. 19, Nr. 6, S. 1063-1077 (1991)). Eine Besonderheit dieser plasmachemischen Verfahren besteht darin, daß sie die Stickoxide hauptsächlich zu  $\text{NO}_2$  und  $\text{HNO}_3$  oxidieren und nur zu einem geringen Teil und mit vergleichsweise hohem Energieaufwand in die gewünschten Produkte  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  reduzieren. Auch die in US 3 983 021 A und in der EP 0 659 465 A2 vorgeschlagene Kombination von Gasentladung und Katalysator im direkten Kontakt hat bisher nicht zum Erfolg geführt. Dies liegt unter anderem daran, daß eine Reihe von Katalysatoren nicht als Dielektrikum eingesetzt werden kann, weil sie in Gegenwart bestimmter Abgaskomponenten, wie z. B. schwerer Kohlenwasserstoffe, eine schwache elektrische Leitfähigkeit ausbilden, die insbesondere den Betrieb der stillen Entladungen erschwert oder ganz verhindert. Weiterhin ist dort der Zusatz eines Reduktionsmittels nicht vorgesehen oder als für die Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen ungeeignet sogar ausgeschlossen worden. Ein konkreter Ansatz für eine wirkungsvolle Abgasreinigung speziell bei niedrigen Abgastemperaturen ist dort nicht gegeben.

Davon ausgehend ist es Aufgabe der Erfindung, die jeweiligen Nachteile der plasmachemischen Verfahren und der katalytischen Verfahren zur Abgasbehandlung zu vermeiden und die Stärken beider Verfahren zu nutzen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Verfahrensschritten gemäß Patentanspruch 1 oder gemäß Patentanspruch 12 gelöst. Eine erfindungsgemäße Vorrichtung ist durch den Patentanspruch 18 und in Anwendung für einen Motor durch Patentanspruch 31 wiedergegeben. Vorteilhafte Weiterbildungen der beiden alternativen Verfahren oder der zugehörigen Vorrichtung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Bei der Erfindung sind ein Reaktor zum Betrieb nichtthermischer Normaldruckgasentladungen, im folgenden auch kurz "Gasentladung" genannt, wie dielektrisch behinderte Entladungen, gepulste oder Gleichstrom-Corona-Entladungen, oder gepulste Glimmentladungen, und ein Katalysator in Strömungsrichtung des Abgases hintereinandergeschaltet. Im Gegensatz zur EP 0 659 465 A2 besteht dabei kein direkter Kontakt zwischen Plasma und Katalysator. Ebenfalls im Gegensatz zu EP 0 659 465 A2 ist wegen des bevorzugten Einsatzes der Erfindung für die Reduktion von  $\text{NO}$  in oxidierender Atmosphäre, wie beispielsweise in Dieselaabgas, die Zugabe eines Reduktionsmittels entweder vor der Gasentladung oder vor dem Katalysator vorgesehen. Der Einsatz der Erfindung ist dadurch jedoch nicht auf Dieselaabgas eingeschränkt, sondern ermöglicht die effiziente Reduktion von oxidischen Schadstoffen, wie beispielsweise

Stickstoffoxid (NO) oder Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>), d. h. allgemein Stickoxide (NO<sub>x</sub>), in allen oxidierenden Atmosphären.

Bei der Erfindung dient die Vorbehandlung des Abgas es in der Gasentladung der "Aktivierung" für die selektive katalytische Reduktion. Letztere wird seit Jahren erfolgreich zur Rauchgasreinigung von Kraftwerken eingesetzt. Im Rahmen der Erfindung kann induziert durch die Gasentladung beispielsweise zunächst ein Teil des NO zu NO<sub>2</sub> oxidiert werden, was durch geeigneten Reaktor Aufbau und Reaktorbetrieb, beispielsweise entsprechend der DE 195 25 749 A1 oder der DE 195 25 754 A1, mit niedrigem Energieaufwand möglich ist, wobei das verbleibende NO gemeinsam mit dem Stickstoffdioxid anschließend reduziert wird.

Der Erfindung lag die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß das eigentlich unerwünschte NO-Oxidationsprodukt NO<sub>2</sub> in der selektiven katalytischen Reduktion nicht nur selbst sehr viel schneller und vor allem bei niedrigeren Temperaturen als NO abgebaut wird, sondern auch den Abbau von NO bei Temperaturen unterhalb der dafür sonst erforderlichen Temperaturen ermöglicht. Als Reaktionsprodukte der selektiven katalytischen Reduktion von NO und NO<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> als Reduktionsmittel sind H<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>, bei Verwendung von Kohlenwasserstoffen (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) als Reduktionsmittel zusätzlich CO<sub>2</sub> zu erwarten. Auch andere Aktivierungsreaktionen sind möglich: So können durch die Gasentladung aus dem Reduktionsmittel selbst weniger stabile Produkte gebildet werden, die eine selektive katalytische Reduktion unterhalb der mit dem ursprünglichen Reduktionsmittel möglichen Temperatur erlauben.

Der Energieaufwand für die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch die Gasentladung läßt sich außer durch reaktortechnische Maßnahmen auch dadurch senken, daß im Abgas Kohlenwasserstoffe in einer Konzentration bereitgestellt werden, die in etwa der von NO entspricht. Dies kann durch Steuerung des Verbrennungsprozesses oder nachträgliche Einspritzung in das heiße Abgas geschehen. Bei Verwendung von HC-SCR-Katalysatoren kann dies gleichzeitig das Reduktionsmittel sein. Dabei kann es sich sowohl für die verbesserte Oxidation des NO als auch für die selektive katalytische Reduktion um einen einzelnen, bevorzugt Doppelbindungen oder Sauerstoff enthaltenden Kohlenwasserstoff oder um ein Gemisch unterschiedlicher Kohlenwasserstoffe, wie Benzin oder Dieselmotorkraftstoff, handeln.

Der durchschnittliche Energieverbrauch kann im Rahmen der Erfindung dadurch niedrig gehalten werden, daß die Gasentladung über ein Kennlinienfeld in Abhängigkeit von Motorlast und Drehzahl sowie von der Katalysatormitteltemperatur gesteuert wird. Oberhalb der Schwelltemperatur für die selektive katalytische Reduktion von NO ist kein Entladungsbetrieb erforderlich, darunter steigt der Energieeinsatz pro Masseneinheit NO<sub>x</sub> im Abgas mit sinkender Temperatur, da für gleichbleibenden Reduktionsgrad mehr NO zu NO<sub>2</sub> konvertiert werden muß. Um die gemeinsame Reduktion von NO und NO<sub>2</sub> zu begünstigen und die Bildung von Ammoniumnitrat, die in einer demgegenüber langsamen Reaktion von NO<sub>2</sub> mit NH<sub>3</sub> erfolgt, zu vermeiden, wird dabei der Konversionsgrad vorteilhafterweise stets unter 50% des anfänglichen NO-Gehaltes liegen.

Für den Fall, daß das Reduktionsmittel vor der Gasentladung zugesetzt wird, ist beim Betrieb der Gasentladung darauf zu achten, daß das Reduktionsmittel nicht durch die Gasentladung abgebaut, sondern nur aktiviert wird. Wenn dies sichergestellt ist, können sich im Rahmen der Erfindung Vorteile im Vergleich zu anderen Vorschlägen ergeben: Ein Oxidationskatalysator wäre zwar durchaus bei höheren Temperaturen in der Lage, NO in begrenztem Umfang zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. Dabei werden aber die in einem nachge-

schalteten SCR-Katalysator erforderlichen Reduktionsmittel, wie z. B. die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe und CO, nahezu vollständig aus dem Abgas entfernt, und der Grad der Konversion von NO zu NO<sub>2</sub> steigt ungünstigerweise mit zunehmender Temperatur. Speziell für die Aktivierung des Reduktionsmittels eröffnet also speziell die Gasentladung Möglichkeiten, die mit katalytischen Maßnahmen allein bisher nicht realisierbar sind.

Die Aktivierung führt also vorteilhafterweise zu einer niedrigeren Schwelltemperatur für den katalytischen Prozeß, als üblicherweise ohne Gasentladung notwendig ist. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, daß die Aktivierung der Schadstoffe, des Reduktionsmittels oder anderer Komponenten des Abgases in der Gasentladung in einem Temperaturbereich möglich ist, der weit über den für die selektive katalytische Reduktion hinausgeht. Das eröffnet die Möglichkeit, das Abgas vor der katalytischen Behandlung, also z. B. in der Gasentladung, abkühlen zu lassen und so den Einsatzbereich für die katalytische Reduktion zusätzlich zu erweitern. Da der Wärmeverlust bei hohen Temperaturen deutlich höher als bei niedrigen Temperaturen ist, wird heißes Abgas, das den Katalysator schädigen könnte oder in dem wegen katalytischer Oxidation des Reduktionsmittels keine Reduktion mehr möglich ist, stärker abgekühlt als solches, dessen Temperatur nur wenig über der Schwelltemperatur für den katalytischen Prozeß liegt.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung liegt darin, daß die Eröffnung zusätzlicher Reaktionskanäle wie der oben genannten auch im Temperaturintervall normaler katalytischer Aktivität zu erhöhten Reduktionsraten führt. Diese erhöhten Reduktionsraten werden bei normaler Auslegung für maximalen Reduktionsgrad im aktiven Temperaturintervall nicht sichtbar, erlauben aber eine Verkleinerung des Katalysatorvolumens bei gleichem Abgasmassenstrom oder die Behandlung eines größeren Abgasmassenstromes bei gleichem Katalysatorvolumen.

In neueren Untersuchungen werden auch Katalysatoren zur selektiven katalytischen Zerlegung (SCD = selective catalytic decomposition) von Schadstoffen untersucht, bei der kein Reduktionsmittel erforderlich ist. Durch Kombination mit einer vorhergehenden Plasmaaktivierung kann der Einsatzbereich solcher katalytischer Verfahren zum Schadstoffabbau erweitert werden. Auch hier gilt, daß – anders als bisher postuliert – das Plasma nicht in Kontakt mit katalytischen Wandmaterialien steht. Erstens würde man sich dadurch in der Wahl der katalytischen Materialien einschränken, und zweitens kann es vorteilhaft sein, zwischen mehreren Behandlungsschritten Zeit für chemische Reaktionen zu lassen.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich durch die nachfolgende Figurenbeschreibung von Beispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen

Fig. 1 das Verfahrensprinzip,

Fig. 2 eine Modifikation von Fig. 1,

Fig. 3 und Fig. 4 Möglichkeiten der Abgasaufbereitung,

Fig. 5 und Fig. 6 Möglichkeiten der Reduktionsmittelaufbereitung,

Fig. 7 bis Fig. 10 Darstellungen von Versuchsergebnissen zur Verdeutlichung der Erfindung sowie

Fig. 11 einen mit dem beschriebenen Verfahren betriebenen Motor.

In den Figuren haben gleiche Einheiten gleiche oder sich entsprechende Bezugszeichen. Die Figuren werden teilweise gemeinsam beschrieben.

In Fig. 1 ist das Verfahrensprinzip in Form einer einfachen Reihenschaltung einzelner Funktionsmodule zur Reinigung eines Abgases A dargestellt: Das Abgas A wird

durch eine Zuleitung 3 in ein Modul 1 eingeleitet, das eine Gasentladungsstrecke und Anschlüsse 11 und 12 zur elektrischen Versorgung der Gasentladung enthält. Nach der Aktivierung wird das Abgas A durch eine Verbindungsleitung 4 in ein einen SCR- oder einen SCD-Katalysator enthaltendes Modul 2 weitergeleitet. Das Abgas A wird nach katalytischer Reinigung durch eine ins Freie führende Leitung 5, wie bspw. Auspuff eines Fahrzeugs, freigesetzt.

In Fig. 2 ist zur Steigerung des Wirkungsgrades vorgesehen, eine Mehrzahl einzelner Module 1, 2 aus jeweils einer Gasentladungsstrecke und einer Katalysatorstrecke im Wechsel hintereinander zu schalten. Somit sind in der Reihenschaltung mehrere Einheiten 6 aus je einem Gasentladungsmodul 1 und je einem Katalysatormodul 2 mit den dafür erforderlichen Verbindungsleitungen 4 vorhanden.

In Fig. 3 ist eine erste Möglichkeit der Aufbereitung des Abgases A vorgesehen: Durch dosierten Zusatz eines Reduktionsmittels R mittels eines Vorratstanks 31, eines Dosierventils 32, Zuleitungen 33 und einer geeignet ausgebildeten Sonde 34 vor dem Gasentladungsmodul 1 wird das anhand der Fig. 1 und 2 in seinem Prinzip verdeutlichte Verfahren praxisgerecht in seinem Wirkungsgrad verbessert. Die Art der Sonde 34 für die Einleitung in den Strom des Abgases A richtet sich nach der Art der Aufbereitung des Reduktionsmittels R, das flüssig oder gasförmig sein kann. Bei der Anordnung gemäß Fig. 2 kann der Reduktionsmittelzusatz vor jedem Gasentladungsmodul 1 getrennt geregelt werden.

In Fig. 4 ist eine alternative Möglichkeit der Abgasaufbereitung vorgesehen: Hier wird das Reduktionsmittel R zwischen dem Gasentladungsmodul 1 und dem Katalysatormodul 2 zugesetzt. Bei Realisierung als Anordnung gemäß Fig. 2 mit einer Reihenschaltung einer Mehrzahl von jeweils aus Gasentladungsstrecke und Katalysatorstrecke bestehenden Einheiten kann der Reduktionsmittelzusatz in jeder Einheit 6 getrennt geregelt erfolgen.

In den Fig. 5 und 6 sind Möglichkeiten der Aufbereitung des Reduktionsmittels R gezeigt, wofür jeweils ein Aufbereitungsmodul 7 vorhanden ist: Speziell in Fig. 6 erfolgt die Aufbereitung in der Zuleitung 3 für das Abgas A. Das Aufbereitungsmodul 7 kann dabei eine Katalysator- oder eine Gasentladungsstrecke enthalten. In der Fig. 6 erfolgt dagegen die Aufbereitung im Abgasstrang 4.

Fig. 7 zeigt den NO-Reduktionsgrad  $p$  in % als Funktion der Abgastemperatur  $T$  in °C, wobei Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet wird und eine einfache Kombination aus Gasentladungsmodul 1 und SCR-Katalysatormodul 2 gemäß Fig. 1 benutzt wurde. Das als Abgas A behandelte Gasgemisch bestand aus 82%  $N_2$ , 13%  $O_2$ , 5%  $H_2O$ , 500 ppm NO und 500 ppm  $NH_3$ . Die Raumgeschwindigkeit im Katalysatormodul 2 betrug  $11.000\ h^{-1}$ . Das Reduktionsmittel R wurde vor dem Gasentladungsmodul 1 beigegeben. Die Kurve 71 gibt das Versuchsergebnis mit einem Katalysator, die Kurve 72 das Versuchsergebnis einer Kombination von Gasentladung und Katalysator wieder.

Fig. 8 zeigt den bei den Prozessen gemäß Fig. 7 auftretenden Ammoniakverlust in ppm als Funktion der Temperatur  $T$  in °C. Unter s "Schlupf" ist dabei der Anteil des nicht verbrauchten Reduktionsmittels zu verstehen, womit ein Maß für den Wirkungsgrad gegeben ist. Da die Menge des Reduktionsmittels R i. allg. dem Verbrauch angepaßt wird, ist für die Praxis ein niedriger Schlupf anzustreben. Die Kurve 81 gibt das Versuchsergebnis mit einem Katalysator, die Kurve 82 das Versuchsergebnis einer Kombination von Gasentladung und einem Katalysator wieder.

In entsprechender Weise sind in Fig. 9 der  $NO_x$ -Reduktionsgrad  $p$  und in Fig. 10 die  $NH_3$ -Konzentration  $c$  in ppm als Funktion der Abgastemperatur  $T$  in °C unter den glei-

chen Randbedingungen wie in Fig. 7, jedoch mit einem zusätzlichen Kohlenwasserstoffzusatz von 500 ppm Ethen dargestellt. Hier geben die Kurven 91 und 92 die Ergebnisse mit einem Katalysator bzw. einer Entladung wieder, die Kurve 93 zeigt dagegen deren Summe der Kurven 91 und 92 und die Kurve 94 zeigt schließlich die Kombination von Gasentladung und Katalysator bei der vorgeschlagenen Betriebsweise.

Bei den anhand der Fig. 1 bis 6 beschriebenen Anordnungen kann ein Katalysator aus dem Bereich der Kraftwerkseinstückung zum Einsatz kommen, der  $NH_3$  als Reduktionsmittel nutzt. Ebenso können Cu-Kationen getauschte ZSM-5-Zeolithe verwendet werden, die mit Kohlenwasserstoffen ( $C_xH_y$ ) als Reduktionsmittel arbeiten, aber auch Potential als SCD-Katalysator haben. Es können z. B. unverbrannte Kohlenwasserstoffe, die Bestandteil jedes Abgases eines Verbrennungsmotors sind, eingesetzt werden. Daneben sind diejenigen Katalysatoren verwendbar, die auf Basis der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit beliebigen Reduktionsmitteln Stickoxide reduzieren. In fast allen Fällen wird dieser Prozeß effizienter und schon bei niedrigeren Temperaturen ablaufen, wenn das Abgas erst durch einen energieeffizienten Gasentladungsprozeß für die katalytische Reinigung aktiviert wird.

Als Reduktionsmittel kommen alle aus dem Bereich der selektiven katalytischen Reduktion der Stickoxide bewährten Substanzen – wie beispielsweise Ammoniak ( $NH_3$ ), Harnstoff ( $(NH_2)_2CO$ ), Kohlenwasserstoffe ( $C_xH_y$ ) – in Frage. Aber auch solche Substanzen, die bisher für die  $NO_2$ -Reduktion nicht genutzt wurden, die sich aber für die  $NO_2$ -Reduktion oder für die  $NO$ -Reduktion in Gegenwart von  $NO_2$  eignen, sind möglich. Das Reduktionsmittel R kann sowohl vor der Gasentladung als auch hinter der Gasentladung eingebracht werden. Das Einbringen vor dem Gasentladungsmodul führt neben der  $NO_2$ -Bildung zu einer Aktivierung der Reduktionsmittels durch die Gasentladung. Es ist auch möglich, das Reduktionsmittel R in einem dem Gasentladungsmodul vorgeschalteten Katalysator entweder in der Zuleitung des Reduktionsmittels oder nach Zusatz des Reduktionsmittels im Abgasstrang vorzubehandeln, wie es z. B. bei der Harnstoff-Hydrolyse erfolgt.

Die vorstehend genannten Aspekte werden durch experimentelle Ergebnisse belegt, die mit einer einfachen Reihenschaltung von dielektrisch behinderter Entladung und SCR-Katalysator durchgeführt worden sind: Bei diesen Messungen wurden ein Katalysator aus dem Bereich der Kraftwerkseinstückung und Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet.

Aufgetragen sind in den Fig. 7 bis 10 die Meßkurven des erfindungsgemäßen Verfahrens als Funktion der Temperatur  $T$  im Vergleich zu bekannten Kurven von Katalysatoren und einer separaten Normaldruckentladung. In allen Fällen ergibt sich eine deutliche Verbesserung.

Im einzelnen ergibt sich aus Fig. 7 durch den Vergleich von Kurve 72 und Kurve 71, daß bei der vorgegebenen Raumgeschwindigkeit von ca.  $11.000\ h^{-1}$  der Reduktionsgrad  $p$  der Stickoxide bei einer Temperatur  $T$  von 200°C von 70% auf 92% und bei einer Temperatur  $T$  von 180°C von 50% auf 88% gesteigert wird. Selbst bei 140°C und 160°C, d. h. außerhalb des bekannten aktiven Temperaturfensters (170°C–430°C) des Katalysators, wird durch das vorgeschaltete Gasentladungsmodul ein Reduktionsgrad  $p$  von 72% bzw. 81% erreicht. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 250°C werden bereits ohne Entladungsmodul 90% der Stickoxide reduziert. Durch Zuschalten des Entladungsmoduls erhöht sich der Reduktionsgrad auf 95%.

Aus Fig. 8 geht hervor, daß der Ammoniakverlust durch die Kombination von Entladungsstrecke und Katalysator-

Die Gasentladung im Abgas A und die Zugabe des Reduktionsmittels R werden in Abhängigkeit vom Motorzustand gesteuert. Der Motorsteuereinheit 14 ist ein perma-

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,

net, daß der Grad der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> unter 50% gehalten wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Grad der Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> über die der Gasentladung zur Verfügung gestellte Leistung in Abhängigkeit der Abgasparameter NO<sub>x</sub>-Massenstrom und HC-Massenstrom sowie der Katalysatormitteltemperatur geregelt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von Motoren die Abgasparameter anhand des Kennlinienfeldes ermittelt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) Kohlenwasserstoffe (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) als Reduktionsmittel verwendet werden, so daß als Reaktionsprodukte Wasser (H<sub>2</sub>O), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Stickstoff (N<sub>2</sub>) entstehen.

12. Verfahren zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem sauerstoffhaltigen Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie insbesondere eines Dieselmotors, mit folgenden Verfahrensschritten:

a) Das Abgas (A) wird zunächst in einer nichtthermischen Normaldruck-Gasentladung vorbehandelt,

b) anschließend erfolgt eine selektive katalytische Zerlegung (SCD) von in der Gasentladung aus den oxidischen Schadstoffen gebildeten Produkten.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der selektiven katalytischen Zerlegung (SCD) Stickoxide (NO<sub>x</sub>) in Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>) zerlegt werden.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Abgasbehandlung bei Temperaturen gestartet wird, die unterhalb der Einsatztemperaturen von katalytischen Prozessen ohne Plasmavorbehandlung liegen.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Betrieb der Gasentladung bei Temperaturen eingestellt wird, die oberhalb der Schwelltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse ohne Plasmavorbehandlung liegen.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorvolumen gegenüber der Auslegung im Betrieb ohne Plasmavorbehandlung reduziert und die Gasentladung auch bei Temperaturen betrieben wird, die oberhalb der Schwelltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse ohne Plasmavorbehandlung liegen.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Wirkungsbereich der Abgasreinigung durch bevorzugte Kühlung vom Abgas (A) erweitert wird, dessen Temperatur oberhalb der Maximaltemperatur für die zu nutzenden katalytischen Prozesse liegt.

18. Vorrichtung zur Durchführung eines Verfahrens zur Vernichtung von oxidischen Schadstoffen in einem Abgas, insbesondere zur Abgasreinigung eines Verbrennungsmotors oder einer anderen, mit fossilem Treibstoff betriebenen Maschine, wie eines Dieselmotors, mit den Verfahrensschritten gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 12 bzw. einem der Ansprüche 2 bis 11 oder 13 bis 17, gekennzeichnet durch eine Reihenschaltung wenigstens eines Moduls (1) mit einer Gasentladungsstrecke und wenigstens eines Moduls (2) mit einer Katalysatorstrecke.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet,

daß mehrere Einheiten (6) mit Modulen (1, 2, 1, 2, ...) aus jeweils einer Entladungs- oder Katalysatorstrecke im Wechsel hintereinander angeordnet sind.

20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19, zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei Verwendung eines SCR-Katalysators für die Katalysatorstrecke das Reduktionsmittel (R) dem Abgas (A) an der Stelle zugeführt wird, an der die reduzierende Wirkung maximal und der Schlupf (s) des unverbrauchten Reduktionsmittels (R) minimal ist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel (R) zumindest vor der ersten nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) dem Abgas (A) zugeführt wird, so daß es durch die Gasentladung aktiviert wird.

22. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel (R) nach der nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) hinzugefügt wird, falls die Aktivierung durch die Gasentladung keinen Nutzen bringt.

23. Vorrichtung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator (7) vorhanden ist, der zur Vorbehandlung des Reduktionsmittels (R) entweder in der Zuleitung (3) oder in der Abgasleitung (4) vor und/oder hinter der nichtthermischen Normaldruck-Gasentladungsstrecke (1) angeordnet ist.

24. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung des Schlupfs unverbrauchter Reduktionsmittel vorhanden sind.

25. Vorrichtung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Reduktionsmittel am Ausgang der Abgasreinigungsanlage mit optischen oder elektrochemischen Sensoren gemessen wird.

26. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung der Gasentladungsleistung in Abhängigkeit vom NO<sub>x</sub>- und vom HC-Massenstrom im Abgas und von der Katalysatormitteltemperatur vorhanden sind.

27. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 24 und 26, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel zur Regelung der Zugabe des Reduktionsmittels in Abhängigkeit vom NO<sub>x</sub> und vom HC-Massenstrom im Abgas, von der Katalysatormitteltemperatur und von der Gasentladungsleistung vorhanden sind.

28. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Informationen über den NO<sub>x</sub> und den HC-Massenstrom einem Kennlinienfeld des Motors entnommen und von der Motorsteuerung zur Verfügung gestellt werden.

29. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß zur Bestimmung des NO<sub>x</sub>- und des HC-Massenstroms NO<sub>x</sub>- und HC-Konzentrationen mit optischen oder elektrochemischen Sensoren gemessen und zusammen mit Informationen über den Abgasmassenstrom weiterverarbeitet werden, die dem Kennlinienfeld des Motors entnommen und von der Motorsteuerung zur Verfügung gestellt werden.

30. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 26 und 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatormitteltemperatur elektrisch gemessen wird.

31. Motor, insbesondere Dieselmotor, mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 30 und mit einer Einheit zur Motorsteuerung, dadurch gekennzeichnet, daß der Einheit (14) zur Motorsteuerung eine Einheit (13) zur Regelung der Gasentladung und ggfs.

eine Einheit (15) zur Steuerung der Zufuhr des Reduktionsmittels (R) zugeordnet ist.

---

Hierzu 8 Seite(n) Zeichnungen

---

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

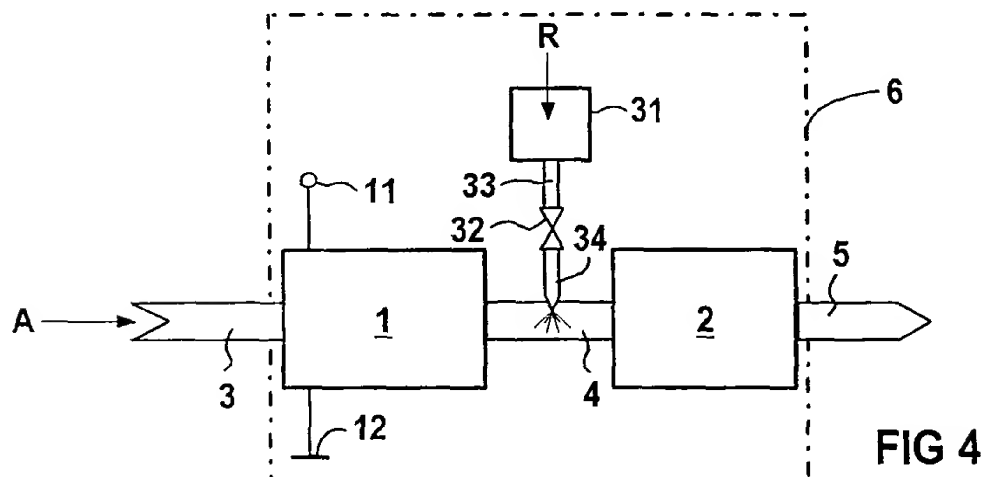
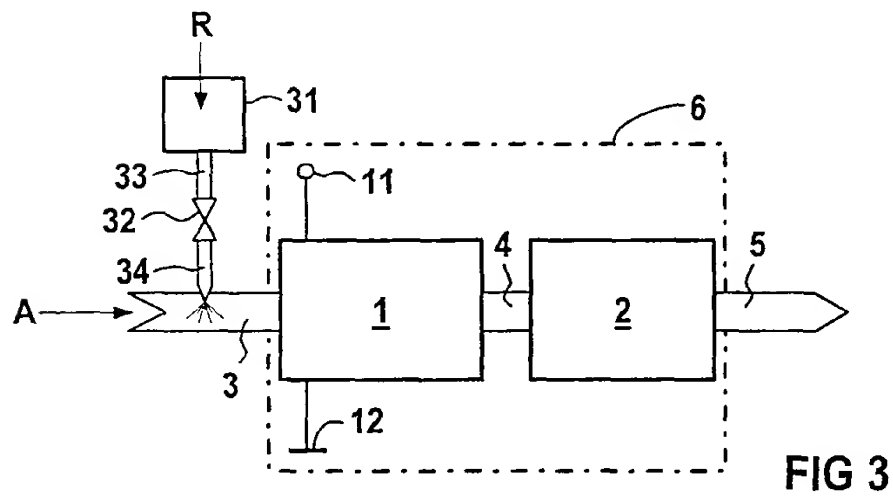
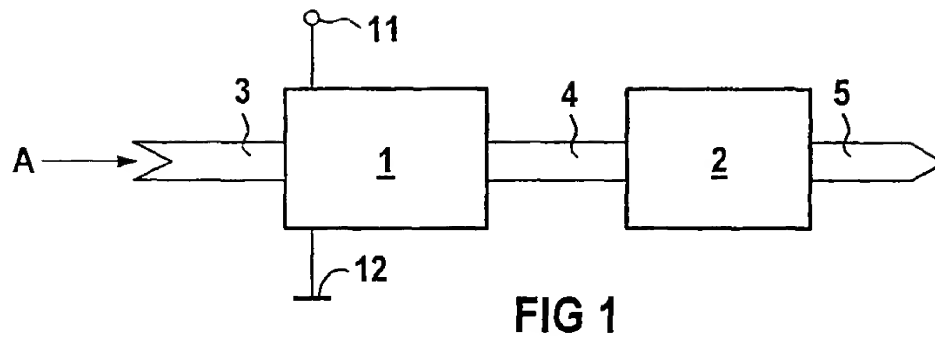
55

60

65

- Leerseite -





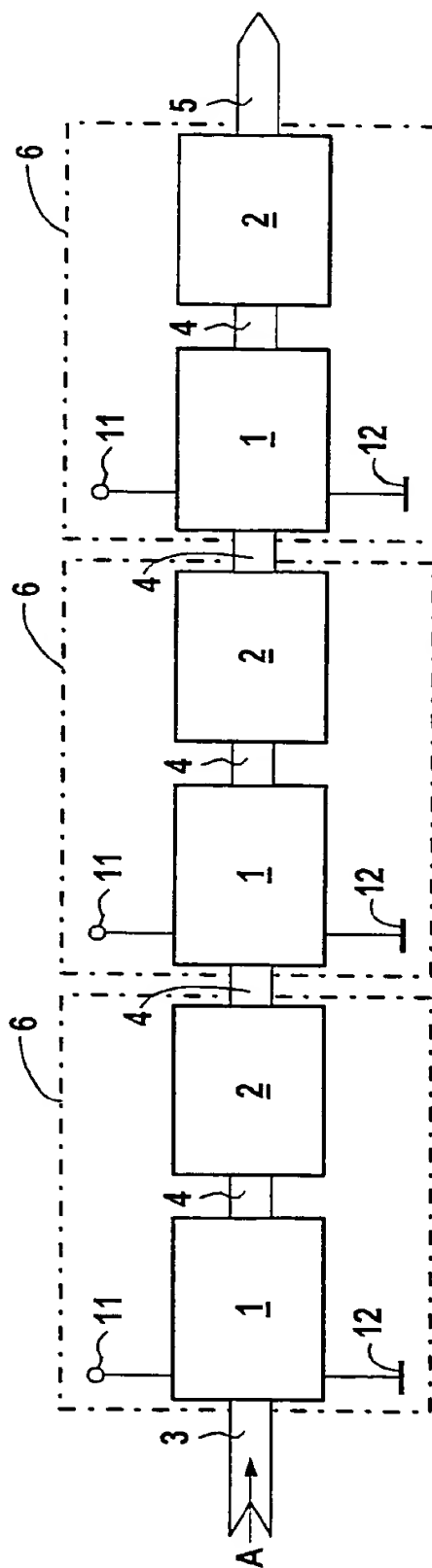
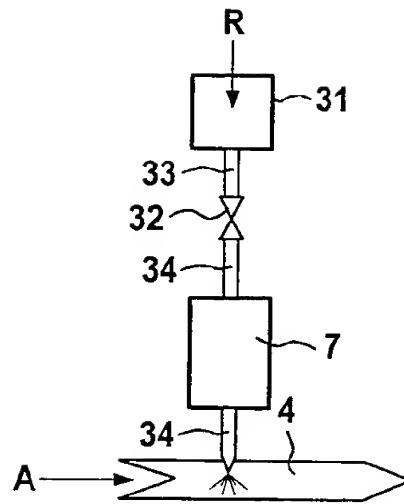
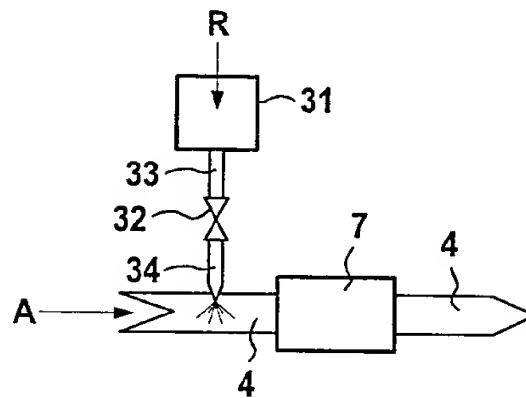


FIG 2



**FIG 5**



**FIG 6**

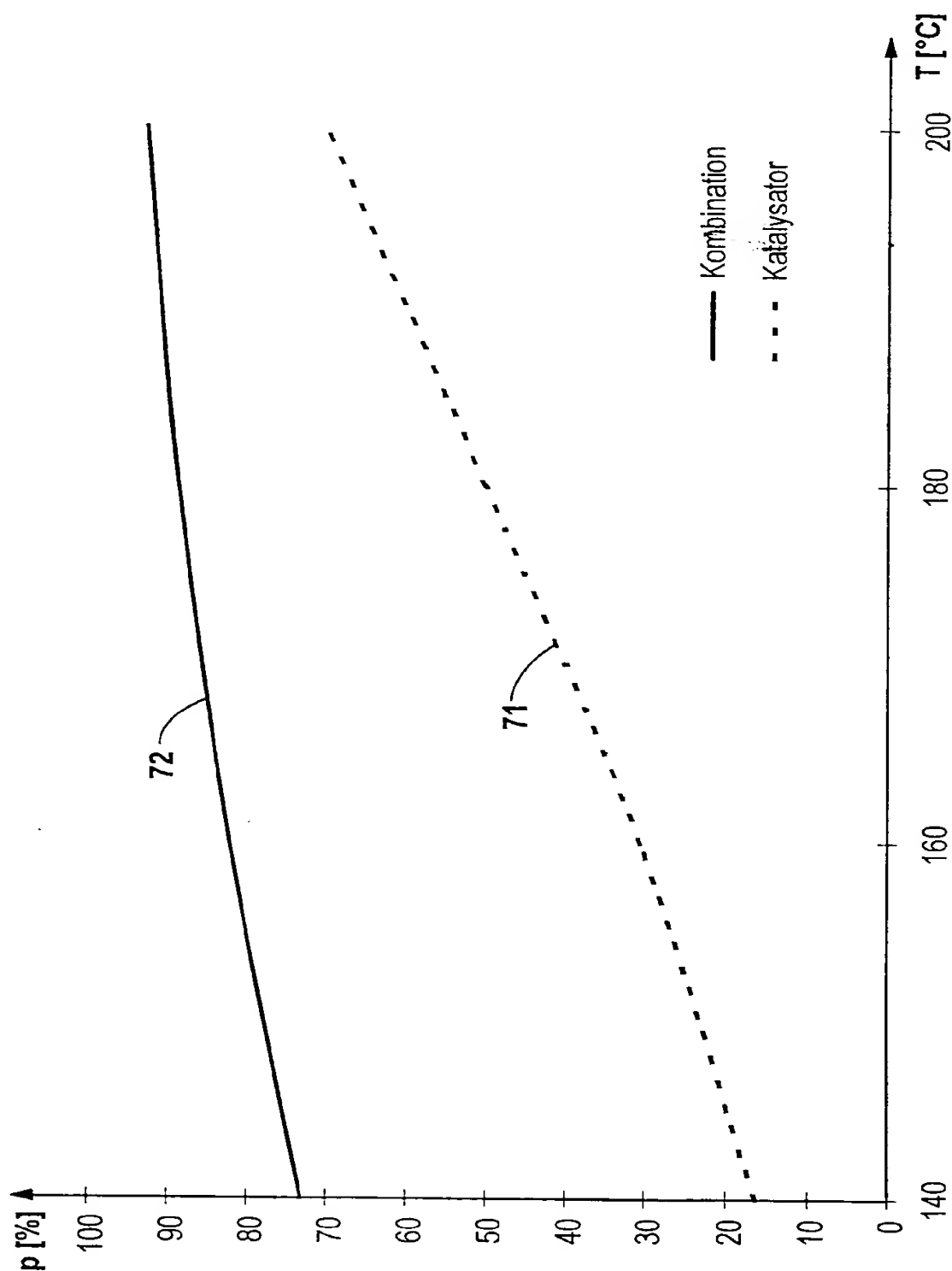


FIG 7

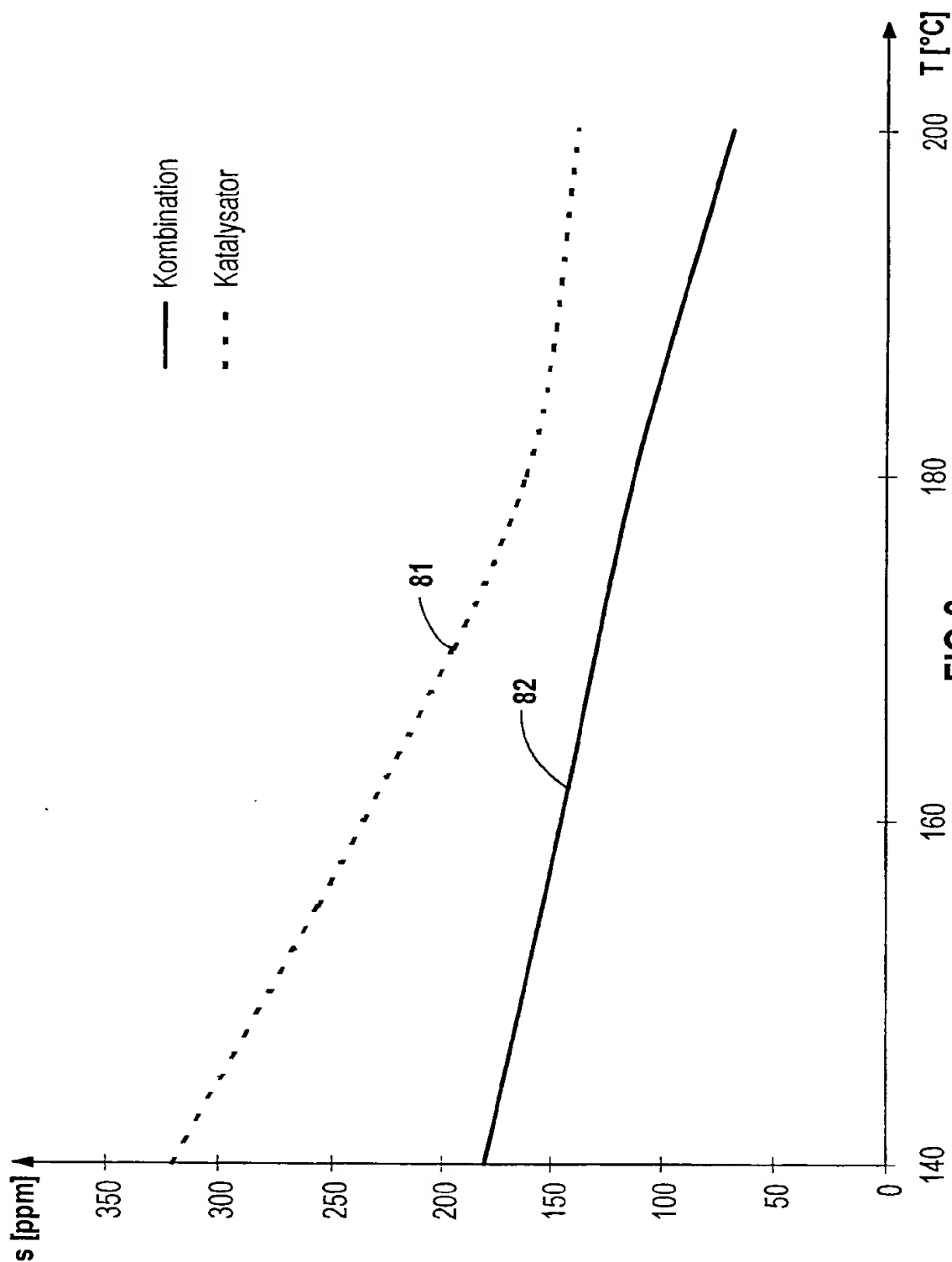


FIG 8

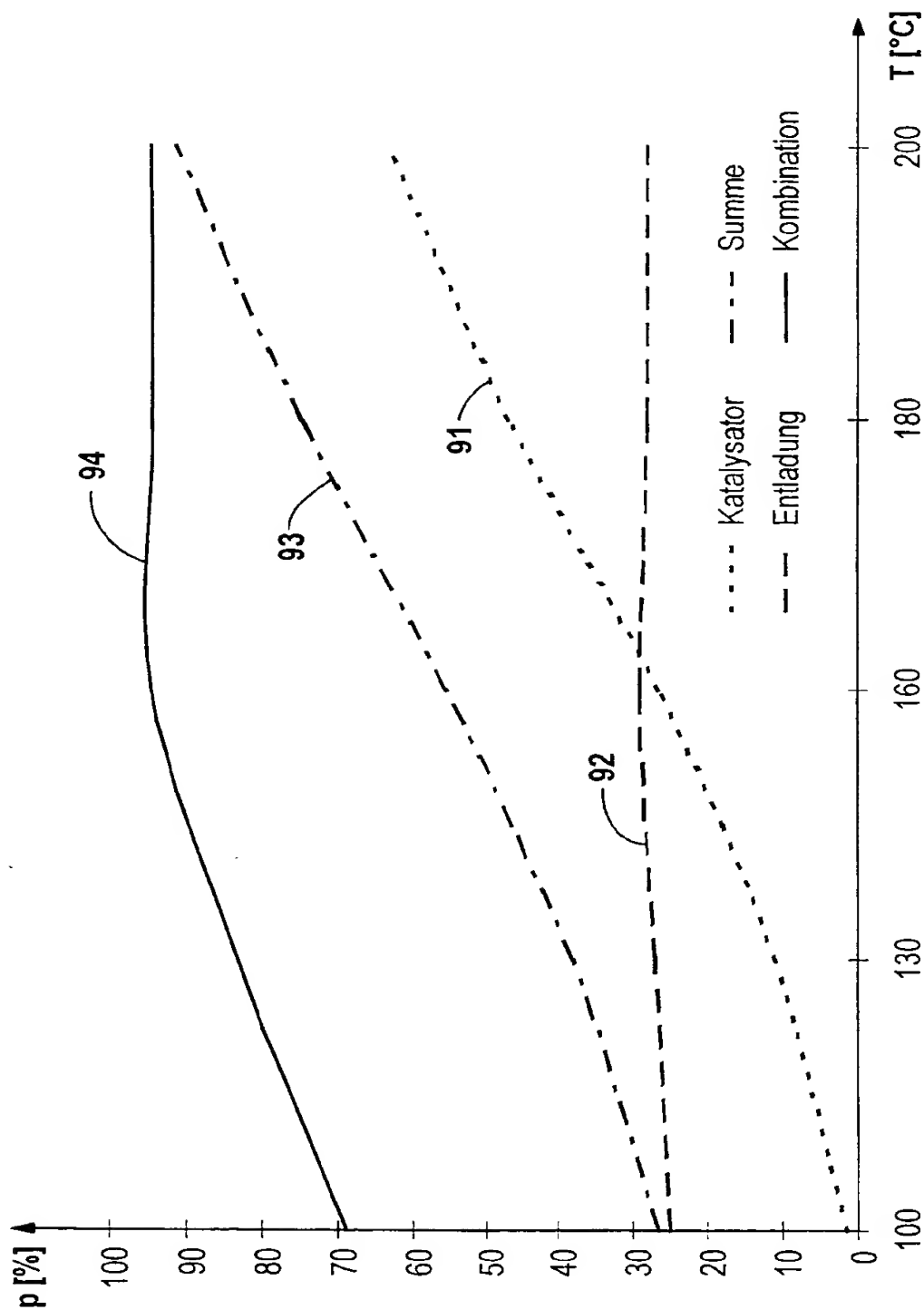
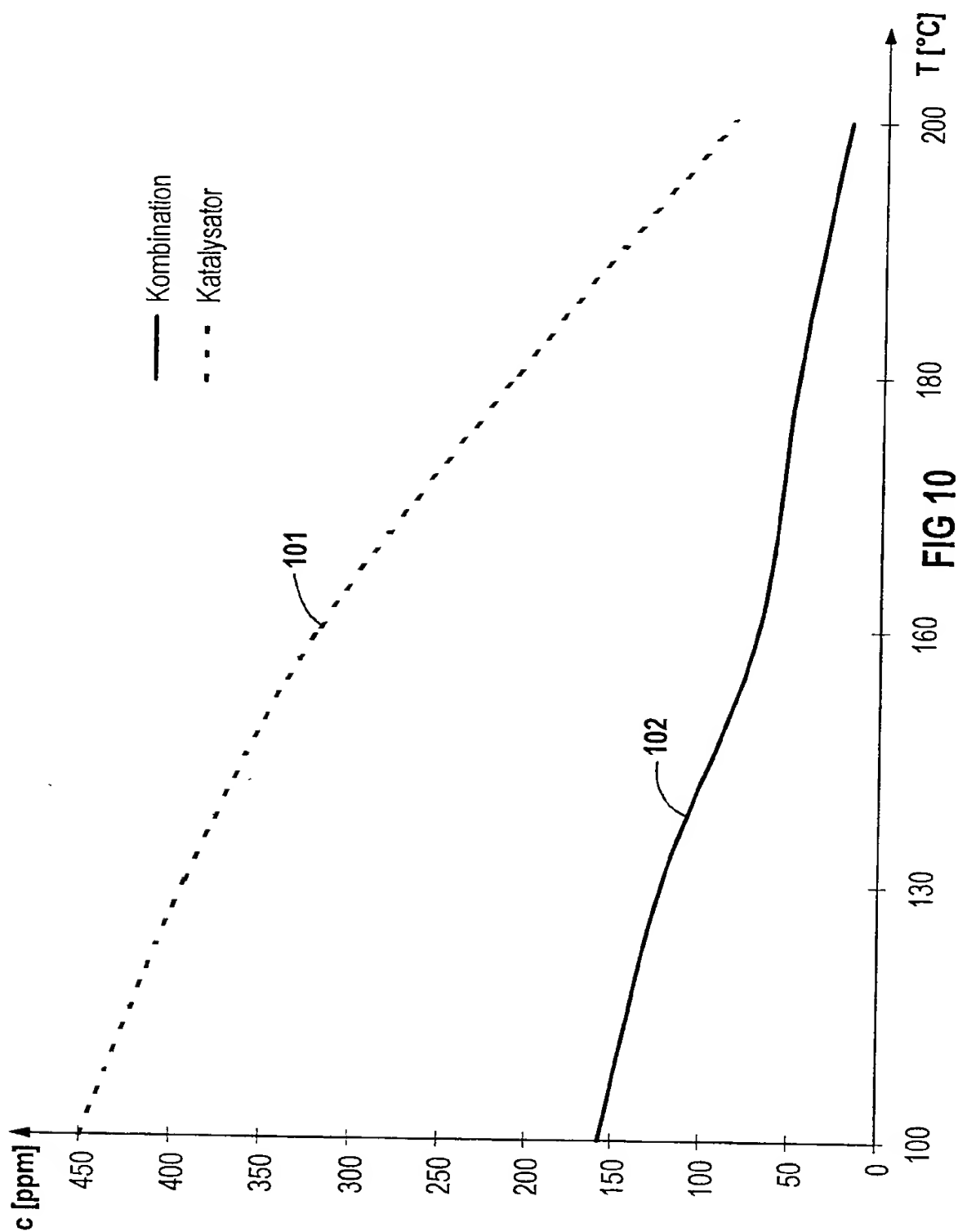
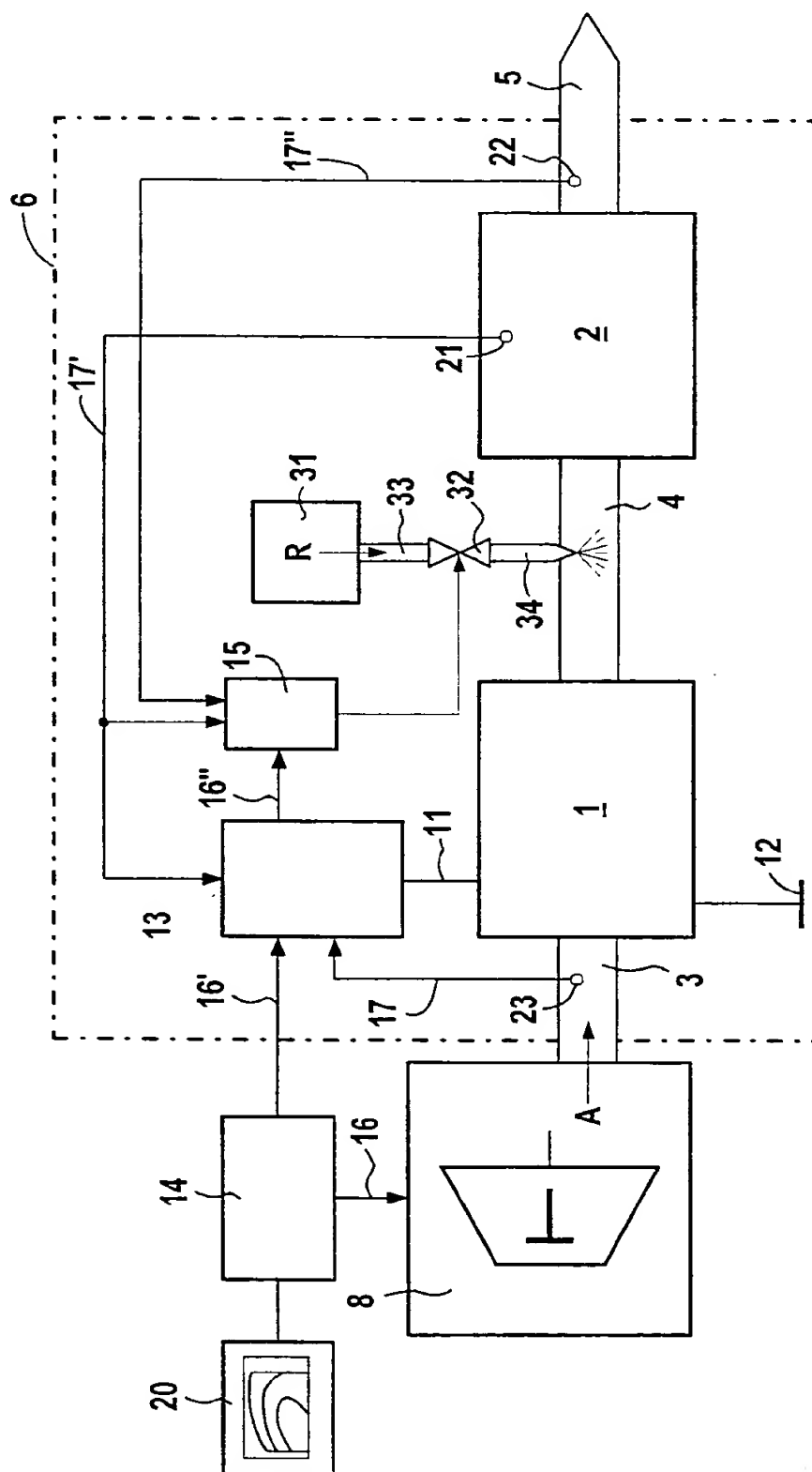


FIG 9



**FIG 10**



**FIG 11**